

Water-soluble condensn. prods. prepn. for tanning agents - by partial oxidn. of glyoxal using excess nitric acid, then reaction with melamine, dicyandiamide, or (thio) urea and condensable cpds. etc.

Publication number: DE4140899
Publication date: 1993-06-17
Inventor: REUTHER WOLFGANG DR (DE); WEISER JUERGEN DR (DE); SCHAFFER ORTWIN DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: C08G12/02; C08G14/04; C14C3/18; C08G12/00; C08G14/00; C14C3/00; (IPC1-7): C08G12/00; C08G14/04; C14C3/18
- european: C08G12/02; C08G14/04; C14C3/18
Application number: DE19914140899 19911212
Priority number(s): DE19914140899 19911212

Report a data error here

Abstract of DE4140899

Prepn. (A) comprises partially oxidising aq. glyoxal using nitric acid to give (B) which is then reacted with components (A), (C) and (D) to give condensn. prods. (I). (A) is 1 mol. melamine, dicyandiamide, (thio)urea or a mixt., (B) is 0.5-12 mols. (w.r.t. total molar amt. of components (B)) mixt. of glyoxylic acid and glyoxal in the molar ratio of 5:95-95:5, (C) is 0-3 mols. condensable cpd. contg. at least one phenolic or alcohol hydroxy gp., and (D) is 0-3 mols. condensable cpd. contg. an amido or amino gp. or an alkali metal or ammonium salt. Pref. 30-70 wt.% HNO₃ is used in the partial oxidn. of glyoxal at 40-90 deg.C. USE/ADVANTAGE - (I) are useful as leather tanning agents (claimed). Also claimed is a process using (I) as tanning agents. The prepn. of (I) is a cheap, simple reproducible process. In an example, 1.04 g. sodium nitrite was added to 435 g. aq. glyoxal (40 wt.%) and the obtd. soln. was heated to 70 deg.C with 128 g. HNO₃ (65 wt.%) being added over 5 hrs. The soln. was then heated for 12 hrs. at 90 deg.C and then cooled to 60 deg.C. 63 g. melamine were added and the soln. was stirred for 1 hr. at 60 deg.C to give a clear, light-yellow soln. which was then spray dried (160-100 deg.C) to give 232 g. white powder. The powder was found to contain 2.60 mMol/g. glyoxylic acid, 2.60 glyoxal, 0.20 oxalic acid, 0.12 formic acid and 0.03 nitrat

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 40 899 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 40 899.3
㉑ Anmeldetag: 12. 12. 91
㉒ Offenlegungstag: 17. 6. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 12/00
C 08 G 14/04
C 14 C 3/18
// C 08 G 12/32, 12/16,
12/12, 14/08, 14/10

DE 41 40 899 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Reuther, Wolfgang, Dr., 6900 Heidelberg, DE;
Weiser, Jürgen, Dr., 6905 Schriesheim, DE;
Schaffer, Ortwin, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten

㉗ Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus

A) 1 Mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

B) 0,5 Mol bis 12 Mol, bezogen auf die Gesamtmolmenge der Komponenten B, eines Gemisches aus Glyoxylsäure und Glyoxal im Mol-Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5,

C) 0 bis 3 Mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und

D) 0 bis 3 Mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung oder der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch B aus Glyoxylsäure und Glyoxal durch partielle Oxidation von wäßrigem Glyoxal mit einem Unterschuß an Salpetersäure herstellt und anschließend mit den Komponenten A, C und D umsetzt.

DE 41 40 899 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus

A) 1 mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

B) 0,5 ml bis 12 mol, bezogen auf die Gesamtmolmenge der Komponenten B, eines Gemisches aus Glyoxylsäure und Glyoxal im Molverhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5,

C) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und

D) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung oder der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten wasserlöslichen Kondensationsprodukte als Ledergerbmittel.

Die oben beschriebenen wasserlöslichen Kondensationsprodukte und ihre Verwendung als Ledergerbmittel sind bereits aus der DE-A 39 35 879 (1) bekannt. In der DE-A 37 24 868 (2) werden ebenfalls Kondensationsprodukte aus Melamin und Glyoxal und/oder Glyoxylsäure und gegebenenfalls weiteren einkondensierbaren Verbindungen als Ledergerbmittel beschrieben.

In den Schriften (1) und (2) werden die entsprechenden Kondensationsprodukte, bei denen Glyoxylsäure und Glyoxal als Komponenten eingesetzt werden, jeweils durch separate Zugabe einer wäßrigen Glyoxylsäurelösung und einer wäßrigen Glyoxallösung zur Reaktionsmischung hergestellt. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, daß zwei verschiedene Einsatzstofflösungen bereitgestellt und zudosiert werden müssen, was leicht zu Problemen der Reproduzierbarkeit der inneren Struktur und somit der Eigenschaften der Kondensationsprodukte führen kann. Die benötigte reine Glyoxylsäure ist außerdem nur unter großem Aufwand herstellbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einfacheres und sichereres Herstellungsverfahren für die genannten wasserlöslichen Kondensationsprodukte bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung der eingangs definierten wasserlöslichen Kondensationsprodukte gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Gemisch B aus Glyoxylsäure und Glyoxal durch partielle Oxidation von wäßrigem Glyoxal mit einem Unterschub an Salpetersäure herstellt und anschließend mit den Komponenten A, C und D umsetzt.

Man verwendet für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise 30- bis 70-gew.-%ige, insbesondere 55- bis 65-gew.-%ige Salpetersäure.

Die Salpetersäure-Oxidation wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß die Salpetersäure kontinuierlich über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden, insbesondere 3 bis 5 Stunden, zu einer etwa 20- bis 50-gew.-%igen, insbesondere 30- bis 40-gew.-%igen wäßrigen Glyoxallösung bei Temperaturen von etwa 40 bis 90°C, insbesondere 60 bis 80°C, zugegeben wird. Hierbei hat sich ein Zusatz von 0,001 bis 0,01 mol Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrit pro Mol Glyoxal als günstig erwiesen.

Zur Vervollständigung der Umsetzung wird in der Regel 6 bis 20 Stunden, insbesondere 8 bis 16 Stunden, bei den oben angegebenen Temperaturen nachgerührt.

Die molare Menge an eingesetzter Salpetersäure pro 5 Mol Glyoxal ist bei einem bestimmten angestrebten Glyoxylsäure/Glyoxal-Verhältnis, welches im Bereich von 5 : 95 bis 95 : 5, insbesondere 25 : 75 bis 75 : 25, vor allem 40 : 60 bis 60 : 40, liegt, auch eine Funktion der Reaktionstemperatur, der Menge an Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrit und der Dauer der Nachrührzeit. Auf die umgesetzte Molmenge Glyoxal werden dabei in der Regel zwischen 70 und 95 mol-%, insbesondere 72 und 88 mol-% Salpetersäure benötigt.

Das so hergestellte wäßrige Gemisch aus Glyoxylsäure und Glyoxal wird normalerweise ohne weitere Aufarbeitung oder Reinigung direkt durch Reaktion mit den organischen Stickstoffbasen A und gegebenenfalls weiteren einkondensierbaren Verbindungen C und/oder D zu den wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt.

Als Komponente A setzt man bevorzugt Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff allein oder eine Mischung aus 50 bis 95 mol-% Melamin und 5 bis 50 mol-% Dicyandiamid ein. Man kann aber auch Mischungen aus Melamin und Harnstoff, Melamin und Thioharnstoff, Dicyandiamid und Harnstoff, Dicyandiamid und Thioharnstoff und Harnstoff und Thioharnstoff sowie eine Mischung aus drei oder vier der genannten Verbindungen verwenden.

Die Summe der beiden Komponenten B liegt zwischen 0,5 und 12 mol, vorzugsweise 2 und 7 mol pro Mol A. Die Glyoxylsäure im Glyoxylsäure/Glyoxal-Gemisch kann als freie Säure oder in Form ihrer Alkalimetallsalze oder ihres Ammoniumsalzes vorliegen. Die Salzform wird zweckmäßigerweise durch im Anschluß an die Salpetersäure-Oxidation durchgeführte Neutralisation, z. B. mit Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniak, erzeugt.

Als einkondensierbare Verbindungen C kommen Phenole wie Phenolsulfonsäuren, Sulfosalicylsäuren, Salicylsäure, Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Hydroxychinoline oder Bis(hydroxyphenyl)sulfone sowie Alkohole, insbesondere Kohlenhydrate wie Glucose oder Stärke, in Betracht. Saure Verbindungen können dabei in Form ihrer Alkalimetallsalze einkondensiert werden.

Als einkondensierbare Verbindungen D können Carbonsäureamide, Sulfonsäureamide, Carbonsäureimide, substituierte Harnstoffe, Aminosäuren, Iminosäuren sowie Dialkylamine und Dialkanolamine verwendet werden. Beispiele hierfür sind Acetamid, Formamid, Benzoesäureamid, Amidosulfonsäure, Succinimid, Phenylharnstoff, Glycin, Alanin, Phenylglycin, Iminodiessigsäure, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Diethanolamin oder Diisopropanolamin. Saure Verbindungen können dabei in Form ihrer Alkalimetallsalze einkondensiert werden.

Die Verbindungen C und D werden in einer Menge von 0 bis 3 mol, vorzugsweise 0 bis 0,5 mol pro Mol A, einkondensiert.

Besonders bevorzugte Kondensationsprodukte setzen sich wie folgt zusammen:

— 1 mol Melamin oder Thioharnstoff und 2 bis 7 mol einer Mischung aus jeweils 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 25 bis 75 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal;

- 1 mol Harnstoff oder Dicyandiamid und 0,5 bis 7 mol einer Mischung aus jeweils 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 25 bis 75 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal;
- 1 mol einer Mischung aus 50 bis 95 mol-% Melamin und 5 bis 50 mol-% Dicyandiamid und 2 bis 12 mol einer Mischung aus jeweils 10 bis 90 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-% Glyoxylsäure und Glyoxal.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Verwendung kommenden Kondensationsprodukte werden durch Kondensation der Komponenten A bis D, einschließlich des Gemisches aus Glyoxylsäure und Glyoxal, in den angegebenen Mengen in der Weise hergestellt, daß man alle benötigten Komponenten auf einmal zusammen gibt und zum Endprodukt reagieren läßt oder daß man einen Teil der Komponenten vorlegt, miteinander reagieren läßt, eventuell portionsweise danach die restlichen Komponenten zugibt und, gegebenenfalls stufenweise, zum Endprodukt reagieren läßt.

Die Kondensation erfolgt in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 90°C, und normalerweise bei einem pH-Wert von 1 bis 8. Die Kondensationsreaktion ist im angegebenen Temperaturbereich meist innerhalb von 10 bis 240 Minuten beendet. Man erhält so in der Regel klare wäßrige Harzlösungen, die mit Wasser verdünnbar sind.

Die erhaltenen Lösungen werden zweckmäßigerweise auf einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, eingestellt und können direkt für den unten angegebenen Verwendungszweck eingesetzt werden. Man kann die Kondensationsprodukte aber auch nach üblichen Verfahren wie Abdestillieren des Wassers oder durch Sprühtrocknung in Pulverform erhalten. Die Kondensationsprodukte können, sofern sie saure Gruppen tragen, in ihre Alkalimetall- oder Ammoniumsalze übergeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten wasserlöslichen Kondensationsprodukte eignen sich in hervorragender Weise zum Alleingerben von Blößen und zum Nachgerben von Chromleder gemäß Literaturstelle (1). Weiterhin eignen sie sich in hervorragender Weise als Gerbmittel für Blößen in Kombination mit einer Aluminium-, Zirkon- oder Titanverbindung als mineralischem Gerbstoff; derartige Gerbeverfahren sind z. B. in der Literaturstelle (2) beschrieben.

Das erfindungsgemäße Herstellverfahren zeichnet sich vor allem durch die einfache Verfügbarkeit der benötigten Mischung der Komponenten Glyoxylsäure und Glyoxal aus. Hiermit erzeugte wasserlösliche Kondensationsprodukte sind reproduzierbar und problemlos herstellbar und weisen alle gewünschten Eigenschaften für ihre beschriebene Anwendung auf dem Ledersektor auf. Es war nicht vorhersehbar, daß ein durch Salpetersäure-Oxidation hergestelltes Glyoxylsäure/Glyoxal-Gemisch eine ausreichende Eignung zur Weiterverarbeitung zu den beschriebenen wasserlöslichen Kondensationsprodukten und zur Anwendung dieser Kondensationsprodukte auf dem Ledersektor besitzt.

Beispiele

Beispiel 1

435 g wäßriges Glyoxal (40 Gew.-%) wurden vorgelegt und 1,04 g Natriumnitrit hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt. Innerhalb von 5 Stunden wur-

den 128 g 65-gew.-%ige Salpetersäure kontinuierlich zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde 12 h bei 90°C nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C abgekühlt, 63 g Melamin wurde hinzugefügt und es wurde 1 h bei 60°C gerührt. Dabei entstand nach 30 Minuten eine klare, hellgelbe Lösung. Diese Lösung wurde sprühtrocknet (Eingang 160°C, Ausgang 100°C) und man erhielt 232 g eines weißen Pulvers.

10 Analytische Daten der Oxidationslösung:

Glyoxylsäure:	2,60 mMol/g
Glyoxal:	2,60 mMol/g
Oxalsäure:	0,20 mMol/g
Ameisensäure:	0,12 mMol/g
15 Nitrat:	0,03 mMol/g

Beispiel 2

435 g wäßriges Glyoxal (40 Gew.-%) wurden vorgelegt und 1,04 g Natriumnitrit hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt. Innerhalb von 5 Stunden wurden 128 g 65-gew.-%ige Salpetersäure kontinuierlich zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde 12 h bei 80°C nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C abgekühlt, 45 g Harnstoff wurden hinzugefügt und es wurde 1 h bei 60°C gerührt. Dabei entstand eine klare, hellgelbe Lösung.

30 Analytische Daten der Oxidationslösung:

Glyoxylsäure:	2,57 mMol/g
Glyoxal:	2,61 mMol/g
Oxalsäure:	0,25 mMol/g
Ameisensäure:	0,21 mMol/g
35 Nitrat:	0,02 mMol/g

Beispiel 3

435 g wäßriges Glyoxal (40 Gew.-%) wurden vorgelegt und 1,04 g Natriumnitrit hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt. Innerhalb von 5 Stunden wurden 128 g 65-gew.-%ige Salpetersäure kontinuierlich zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde 12 h bei 80°C nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C abgekühlt, 63 g Dicyandiamid wurden hinzugefügt und es wurde 1 h bei 60°C gerührt. Dabei entstand eine klare, hellgelbe Lösung.

50 Analytische Daten der Oxidationslösung:

Glyoxylsäure:	2,46 mMol/g
Glyoxal:	2,74 mMol/g
Oxalsäure:	0,33 mMol/g
Ameisensäure:	0,17 mMol/g
55 Nitrat:	0,03 mMol/g

Die in Beispiel 1 bis 3 hergestellten Glyoxylsäure/Glyoxal-Gemische ließen sich problemlos und reproduzierbar gemäß Literaturstelle (1) zu den beschriebenen wasserlöslichen Kondensationsprodukten weiterverarbeiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus

A) 1 mol Melamin, Dicyandiamid, Harnstoff oder Thioharnstoff oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

B) 0,5 mol bis 12 mol, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten B, eines Gemisches aus Glyoxylsäure und Glyoxal im Mol-Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5,

C) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe oder mindestens einer alkoholischen Hydroxylgruppe und

D) 0 bis 3 mol einer einkondensierbaren Verbindung mit einer Amid- oder Amin-Gruppierung oder der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch B aus Glyoxylsäure und Glyoxal durch partielle Oxidation von wäßrigem Glyoxal mit einem Unterschub an Salpetersäure herstellt und anschließend mit den Komponenten A, C und D umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des Gemisches B aus Glyoxylsäure und Glyoxal durch partielle Oxidation von wäßrigem Glyoxal 30- bis 70-gew.-%ige Salpetersäure verwendet.

3. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung des Gemisches B aus Glyoxylsäure und Glyoxal durch partielle Oxidation von wäßrigem Glyoxal bei Temperaturen von 40 bis 90°C vornimmt.

4. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten wasserlöslichen Kondensationsprodukte als Ledergerbmittel.

5. Verfahren zum Gerben von Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei die gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten wasserlöslichen Kondensationsprodukte als Gerbmittel verwendet.

40

45

50

55

60

65